

熱力学

平成20年2月27日版

2007年3学期

初頁

教科書：Theomodynamics Enrico Fermi
Dover 0-486-60361-X

(大学演習) 熱学・統計力学 久保亮五 編
裳華房

目次

第1章	熱力学的な系	5
1.1	熱力学的な系と状態方程式	5
1.2	理想気体	6
第2章	熱力学第一法則	9
2.1	熱力学第一法則とは	9
2.2	(V, p) 図と第一法則	9
2.3	理想気体と第一法則	10
2.4	理想気体の断熱過程	13
第3章	熱力学第二法則	15
3.1	熱力学第二法則	15
3.2	カルノーサイクル	16
3.3	不可逆過程の熱効率	18
第4章	エントロピー	21
4.1	一般のサイクルと熱	21
4.2	エントロピー	21
4.3	$V-p$ で指定される系のエントロピー	22
4.4	Clausius の関係式	25
第5章	熱力学的ポテンシャル	27
5.1	ヘルムホルツの自由エネルギー	27
5.2	ギブスの自由エネルギー	30

第1章 熱力学的な系

1.1 熱力学的な系と状態方程式

一様な気体を典型的な熱力学的な系と考えたとき、系の状態はその圧力 p (pressure), 温度 t (temperature), 体積 V (volume) により完全に決定されると考えられる。これらはミクロな気体分子のおのおのの位置等とは質的に異なるマクロな変数である。これらの少数のマクロな変数, 状態変数 (state variable) のみで定められる系を 熱力学的な系 (Thermodynamic system) とよび、この系の状態を (熱力学的な) 状態 ((Thermodynamic) State) と呼ぼう。さらに熱力学的な系に対して一般に十分な数の状態変数の間には関係が成り立つと考えられる。たとえば一定量の気体を考える範囲では気体の圧力と体積と温度の間には特定の関係が存在し、それを関数関係により次のように書いたとき

$$f(p, V, t) = 0 \quad (1)$$

これを一般に系の 状態方程式 (equation of state) と呼ぶ。

一様気体の場合、体積 V , 圧力 p をまとめて (V, p) と書いたとき状態方程式から温度 t が定まることで系の状態が確定する。よって温度一定の状態は (V, p) 平面上で曲線をつくり、これを 等温線 (isothermal) とよぶ。

以下幾つか熱力学的に重要な量を定義しよう。

- 熱平衡状態 (states of equilibrium, equilibrium state) : 系のおかれている状況が変化しない限り不変, つまり熱力学的に安定な状態。
- (熱力学的) 過程 (transformation, process) : 熱力学的状態の一連の変化
- 準静的過程 (quasi-static process) : 熱平衡状態に無限小の変化を加えることで実現できる過程であり、逆符号の変化を逆の順序で加えることで逆行させることができる。
- 可逆過程 (reversible process) : 準静的過程 (quasi-static process) は逆行可能であるが、熱力学的には準静的過程を可逆過程と定義する。

- 循環過程 (サイクル) (cyclic process (cycle)) : 初めと終わりが等しい過程

— 気体が外界になす仕事 —

気体が外界になす 仕事 (work) を L , 見方を変えて外界からなされる仕事を $A = -L$ とすれば, 体積が dV だけ変化するとき気体の圧力 p が外界に作用しているとするれば

$$dL = -dA = pdV \quad (3)$$

$$L = -A = \oint_{C^-} pdV \quad (4)$$

ここで C^- は (V, p) 平面上時計回りに内側をまわる閉曲線を意味する。

— 自由膨張 —

真空に気体が膨張するとき外力は働かないので

$$L_{\text{自由膨張}} = 0$$

さらに自由膨張は熱平衡から離れた過程であり、不可逆過程 (irreversible process) である。

1.2 理想気体

温度とは

t : 2つの熱平衡状態を接したとき温度が上昇するものほど温度は低いとすれば, すべての熱平衡状態に1次元的な順序を付けることが可能であり, これをもって任意の温度 t が定まると考える。

その中でも 絶対温度 (absolute temperature) と呼ばれる温度メモリ T を以下のように定めよう。まず現実の気体が温度がひとしければその種類によらず pV がほぼ一定であるという経験事実に基づいて, その理想化された気体を 理想気体 (ideal gas) と呼ぶ。この理想気体を用いて pV から温度を定める。これを気体温度計と呼ぶ。さらに水の氷点と蒸発点を100等分することで1[K]刻みを定めることで決定される温度を絶対温度 T とよぶ。以上まとめて

理想気体

絶対温度 T として以下の状態方程式にしたがう気体を理想気体と呼ぶ。

$$pV = nRT \quad (6)$$
$$n = \frac{m}{M}$$

ここで M は気体の分子量, m は気体のグラム単位での質量, R は 気体定数 (gas constant) とよばれる気体の種類に依存しない定数である。

$$R = 8.314 \times 10^7 [\text{erg}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$$
$$= 1.986 \times 10^7 [\text{cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$$

理想気体の行う仕事

(V_1, p_1) から (V_2, p_2) まで等温過程において理想気体のなす仕事は

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT \log \frac{V_2}{V_1} = nRT \log \frac{p_1}{p_2} \quad (9)$$

第2章 熱力学第一法則

2.1 熱力学第一法則とは

熱とエネルギーの等価性

熱はエネルギーの一つの形態である。

$$1.0[\text{cal}] = 4.186 \times 10^7[\text{erg}] = 4.186[\text{J}]$$

ある熱力学的過程において ΔU を気体の（内部）エネルギーの変化, $L(= -A)$ を気体が外界になした仕事, Q をこの過程で気体が外界からもらった熱量として一般化されたエネルギー保存則より以下の関係式が成立する。

内部エネルギーの存在と熱力学第一法則

内部エネルギー U なる状態量が存在し以下の関係が成立する

$$\Delta U + L = Q \quad (15)$$

$$\Delta U = Q + A$$

第一式は「熱が仕事と内部エネルギーの増加に使われた」ことを意味し、第二式は「内部エネルギーの増加は外界からの仕事と熱の流入による」ことを意味すると読める。

2.2 (V, p) 図と第一法則

状態が (V, p) で指定されるとき, $dL = pdV$ であるから

$$dU + pdV = dQ \quad (21)$$

内部エネルギー U を (T, V) の関数とみれば

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

よって

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\} dV \quad (22)$$

これから 定積熱容量 (heat capacity at constant volume) C_V は以下ようになる。

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (25)$$

同様に内部エネルギー U 並びに V を (T, p) の関数とみれば

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp \\ dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned} dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \\ &= \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right\} dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right\} dp \end{aligned} \quad (23)$$

これから 定圧熱容量 (heat capacity at constant pressure) C_p は以下ようになる。

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (26)$$

さらには内部エネルギー U を (V, p) の関数とみれば

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp$$

よって

$$dQ = \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p \right\} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp \quad (24)$$

2.3 理想気体と第一法則

(理想) 気体に対する重要な実験事実から始めよう。

Joule-Thomson の実験

(理想) 気体は断熱自由膨張によっても温度が変化しない。

自由膨張には外界からの仕事の出入りはなく、さらに断熱性から熱力学第一法則

からこの過程において内部エネルギーは不変であることとなる。よって理想気体の内部エネルギー U は気体の体積および圧力に依存せず、温度のみの関数となる。

理想気体の内部エネルギー

$$U = U(T) \quad (27)$$

よって (25),(26) から

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{dU}{dT} & (28) \\ C_p &= C_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_V + p \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_p \frac{1}{p} nRT \\ &= C_V + nR \end{aligned}$$

まとめて

Mayer の関係式

$$C_p = C_V + nR \quad (33)$$

分子論的考察

理想気体分子が質量 m であるとし、 x 方向に垂直な壁で弾性反発するとき壁にあたえる力積 $F\Delta t = 2mv_x$ となる。ここで v_x は x 方向の速度である。さらに粒子密度は単位体積あたり $\rho = \frac{n}{V} [\text{mol}] = \frac{n}{V} N_A$ 個であり、単位時間あたり単位面積の壁に衝突する粒子数は $\frac{1}{2}v_x\rho$ と考えられる。以上から単位時間あたりに単位面積あたり平均的に壁がうける力、すなわち圧力 p は以下のようなになる

$$p = \langle 2mv_x \cdot \frac{1}{2}\rho v_x \rangle = \frac{nm}{V} N_A \langle v_x^2 \rangle$$

ここで $\langle \rangle$ は平均をあらわす。ここで各空間方向は同等であるから

$$\langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$$

であり、

$$pV = nN_A \frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle$$

となる。ここで気体が単分子であるとき内部エネルギーはすべて並進の運動エネルギーであると考えられ

$$U_1 = nN_A \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

となるから

$$pV = \frac{2}{3} U_1$$

状態方程式を使えば $\frac{2}{3} U_1 = nRT$ より

$$U_1 = n \frac{3}{2} RT$$

$$C_V^1 = n \frac{3}{2} R$$

$$C_p^1 = n \frac{5}{2} R$$

2原子分子の場合運動エネルギーの他に回転の自由度が2つあるため1原子分子が3自由度系であることに注意してエネルギー等分配則を適用すれば

$$U_2 = \frac{3+2}{3} nN_A \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

となるから

$$pV = \frac{3+2}{5} U_2 = \frac{2}{5} U_2$$

状態方程式を使えば $\frac{2}{5} U_2 = nRT$ より

$$U_2 = n \frac{5}{2} RT$$

$$C_V^2 = n \frac{5}{2} R$$

$$C_p^2 = n \frac{7}{2} R$$

まとめて

—— 理想気体の内部エネルギーと熱容量 ——

単原子分子の内部エネルギー U_1 , 熱容量 C_V^1, C_p^1 , 2原子分子の内部エネルギー U_2 熱容量 C_V^2, C_p^2 は

$$U_1 = n \frac{3}{2} RT, \quad C_V^1 = n \frac{3}{2} R, \quad C_p^1 = n \frac{5}{2} R$$

$$U_2 = n \frac{5}{2} RT, \quad C_V^2 = n \frac{5}{2} R, \quad C_p^2 = n \frac{7}{2} R$$

2.4 理想気体の断熱過程

理想気体の断熱過程を考えると、第一法則より体積が増大するとき内部エネルギーは減少するので、温度は下がり、圧縮するときあがる。これを定量化する。

1[mol] の気体に対して $U = C_V T$ から第一法則は、状態方程式をつかって

$$\begin{aligned} C_V dT + p dV &= 0 \\ C_V dT + \frac{RT}{V} dV &= 0 \\ C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} &= 0 \end{aligned}$$

これを積分して ($T = 0$ で $V = 0$ をつかって)

$$\begin{aligned} C_V \log T + R \log V &= 0 \\ \log T + \frac{R}{C_V} \log V &= \\ \log T + \frac{C_p - C_V}{C_V} \log V &= \log TV^{\gamma-1} = 0 \end{aligned}$$

ここで $\gamma = \frac{C_p - C_V}{C_V}$ これから

$$\begin{aligned} TV^{\gamma-1} &= \text{const.} \\ &= R \frac{p}{V} V^{\gamma-1} \\ &= T \left(\frac{T}{p} \right)^{\gamma-1} = T^\gamma p^{1-\gamma} \end{aligned}$$

理想気体の断熱過程

$$\begin{aligned} TV^{\gamma-1} &= \text{const.} \\ pV^\gamma &= \text{const.} \\ Tp^{-(1-\frac{1}{\gamma})} &= \text{const.} \end{aligned}$$

大気中の単位面積を持つ鉛直円柱を考えて大気の密度 ρ として理想気体と近似すれば、高度 h として $p = (\rho/M)RT$ だから

$$\begin{aligned} dp &= -\rho g dh = -gpM \frac{1}{RT} dh \\ \frac{dp}{p} &= -\frac{gM}{R} \frac{dh}{T} \end{aligned}$$

ここで断熱過程の関係式 $TV^{\gamma-1}$ の対数微分から

$$\frac{dT}{T} - \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{dp}{p} = 0$$

よって

$$\begin{aligned} \frac{dT}{T} &= -\frac{gM}{R} \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{dh}{T} \\ \frac{dT}{dh} &= -\frac{gM}{R} \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \\ &= \text{const.} = -9.8[\text{K/km}] \end{aligned}$$

第3章 熱力学第二法則

3.1 熱力学第二法則

熱力学第二法則は次の同等な2つの表現をもつ

—— Kelvin の原理 (Thomson) の原理 ——

一様な熱源から熱を取りだしてそれを仕事に変えるだけで何の変化も残さない過程は実現できない。

—— Clausius の原理 ——

低温の物体から高温の物体に熱を移動するだけでほかに何の変化ものこさないことはできない。

この2つの等価性を示そう。

- Clausius \rightarrow Kelvin

これを対偶でしめす。もし Kelvin を否定すると熱源から熱を取りだして仕事に変え、それを任意の高温の熱源中で摩擦等で熱に変えることができる。この過程は他に何の変化も残さないが、これは Clausius の否定となる。

- Kelvin \rightarrow Clausius

これも対偶による。Clausius をまず否定すると他に何の変化もなく低温から高温に熱を移動できるが、次に次に示す カルノーサイクル (Carnot cycle) を使えば高温熱源から低温の物体に熱を移動するだけで仕事をする^{ことができる}が、これを全体で見ると熱が仕事を仕事に変えるだけで他になににも変化がないこととなり、Kelvin を破る。

3.2 カルノーサイクル

カルノーサイクル

次の可逆サイクルを カルノーサイクル (carnot cycle) とよぶ。

1. 外界から熱 Q_F をもらい等温膨張過程 AB により仕事 W_{AB} を行う。
2. 断熱膨張 BC を行うことで外界に仕事 W_{BC} を行い、それと同じだけの内部エネルギーを減少させる。
3. 外界に熱 Q_T を放出しながら等温圧縮過程 CD により外界から仕事 $-W_{CD}$ をなされる。
4. 断熱圧縮 DA を行うことで外界から仕事 $-W_{DA}$ をうけとり、同量の内部エネルギーを増大させる。

断熱線が等温線より、急勾配であることを考えれば、この過程はサイクルとできる。
この過程がサイクルであることを仮定すれば、外界になす仕事 L は

$$\begin{aligned} L &= \oint_{ABCD} p dV \\ &= W_{AB} + W_{BC} - W_{CD} - W_{DA} \end{aligned}$$

となる。このとき、このサイクルを一つの熱機関と考えたとき、その熱効率を

$$\eta = \frac{L}{Q_F}$$

と外界から受け取った熱量と外界へなす仕事の比で定義する。

よって内部エネルギーが状態量であることより、つまり熱力学第一法則からこの過程での熱の収支は $Q_F - Q_T = L$ であるから

$$\eta = \frac{Q_F - Q_T}{Q_F}$$

とも書ける。

特に 1[mol] の理想気体を用いたときの熱効率を以下、計算してみよう。まず、等温過程 AB で外界になす仕事は、

$$\begin{aligned} W_{AB} &= RT_H \log \frac{V_B}{V_A} \\ T_H &= T_A = T_B \end{aligned}$$

つぎに断熱膨張 BC では

$$W_{BC} = C_V(T_H - T_L)$$

$$T_H V_B^{\gamma-1} = T_L V_C^{\gamma-1}$$

同様に等温圧縮 CD では

$$-W_{CD} = RT_L \log \frac{V_D}{V_C},$$

最後に断熱圧縮 DA では

$$-W_{DA} = C_V(T_L - T_H)$$

$$T_L V_D^{\gamma-1} = T_H V_A^{\gamma-1}$$

よって

$$L = RT_H \log \frac{V_B}{V_A} + RT_L \log \frac{V_D}{V_C}$$

ここで断熱条件を次の形に書けば

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$L = R(T_H - T_L) \log \frac{V_B}{V_A}$$

ここで理想気体では等温膨張過程では内部エネルギーが変化しないから外界になす仕事 W_{AB} は外界から受け取った熱に等しいので

$$Q_F = W_{AB} = T T_H \log \frac{V_B}{V_A}$$

よって

$$\eta_C = \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

と熱効率が絶対温度のみで決定されることとなる。以上まとめて

熱効率

$$\eta = \frac{1}{Q_F} \oint_C p dV = \frac{Q_F - Q_T}{Q_F} = 1 - \frac{Q_T}{Q_F}$$

$$\eta_C = \frac{T_H - T_L}{T_H}, \text{ when } C \text{ is carnot cycle}$$

3.3 不可逆過程の熱効率

まず、任意のサイクルに対して高温 T_H の熱源から熱 Q_F をもらい、低温 T_L の熱源に熱 Q_T を与える熱機関が外界に仕事 L をなすとき、

$$L > 0 \rightarrow Q_F > 0 \quad \& \quad Q_T > 0$$

であることを証明する。

まず $Q_T \leq 0$ これは低温の熱源からも熱を吸収することを意味するが、この熱を高温の熱源から低温の熱源に熱的接触により移動させる過程を考えると低温の熱源はサイクルにおいて何ら影響を受けないこととなる。よって全サイクルにより、 Q_F を正の仕事 L に変えたこととなるが、これは Kelvin (Thomson) の原理に反する。よって $Q_T > 0$ でなければならない。また、この時第一法則から $L = Q_F - Q_T > 0$ すなわち $Q_F > Q_T > 0$ となる。

ここで高温熱源から Q_F^R をもらい低温熱源へ Q_T^R 熱をはき出し、仕事 $L^R = Q_F^R - Q_T^R$ を行うカルノーサイクルからなる可逆の熱機関 T^R を一つ考え、同じ熱源との間で熱を Q_F もらい Q_T はき出し、仕事 L を外界に行う、ただし可逆とは限らない一般の熱機関 T を考える。この時、一般に

$$\frac{Q_T}{Q_F} \geq \frac{Q_T^R}{Q_F^R}$$

であり、等号は T も可逆の時のみ成立する。

これを示そう。まず、

$$\frac{Q_F^R}{Q_F} = \frac{N}{N^R}$$

N, N^R は整数と仮定して一般性を失わない。また

$$L^R = Q_F^R - Q_T^R$$

$$L = Q_F - Q_T$$

である。ここで可逆カルノーサイクル T^R を逆向きに N^R 回、 T を N 回行うことを考えると、外界になす全仕事 L' 、高温源からもらう全熱量 Q_F' 、低温源にはき出す全熱量 Q_T' として

$$L' = NL - N^R L^R$$

$$Q_F' = NQ_F - N^R Q_F^R$$

$$Q_T' = NQ_T - N^R Q_T^R$$

となるが

$$Q_F^t = NQ_F - N^R Q_F^R = NQ_F \left(1 - \frac{N^R}{N} \frac{Q_F^R}{Q_F}\right) = 0$$

より、

$$\begin{aligned} L^t &= NL - N^R L^R = N(Q_F - Q_T) - N^R(Q_F^R - Q_T^R) \\ &= -NQ_T + N^R Q_T^R \\ &= -Q_T^t \end{aligned}$$

もしこれが正ならこの全サイクルは低温源から正の熱 $-Q_T^t$ をもらうだけでそれを全仕事に変換することができたこととなり、Kelvin の原理にこれまた反する。よって

$$L^t = N^R Q_T^R - NQ_T \leq 0$$

すなわち

$$\begin{aligned} \frac{Q_T}{Q_T^R} &\geq \frac{N^R}{N} = \frac{Q_F}{Q_F^R} \\ \frac{Q_T}{Q_H} &\geq \frac{Q_T^R}{Q_H^R} \end{aligned}$$

もし熱機関 T も可逆なら可逆カルノーサイクルと T を入れ替えた議論も成立し、これらから

$$\frac{Q_T}{Q_H} = \frac{Q_T^R}{Q_H^R}$$

となる。これで、証明ができたこととなる。以上まとめて

——— 熱機関の熱効率 ———

可逆熱機関の効率 η_{rev} はすべて等しく最大であり、一般に不可逆熱機関の熱効率はそれより小さい。

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

第4章 エントロピー

4.1 一般のサイクルと熱

任意の微小サイクルを考えて高温 T_H の熱源から $\delta Q_H > 0$ をもらい低温 T_L の熱源に熱 $\delta Q_L > 0$ はき出す過程において前節の議論から

$$1 - \frac{\delta Q_L}{\delta Q_H} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

これを書き直して $\frac{T_L}{T_H} \leq \frac{\delta Q_L}{\delta Q_H}$, つまり

$$\frac{\delta Q_H}{T_H} - \frac{\delta Q_L}{T_L} = \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

ここで δQ_L はき出すことを $-\delta Q_L$ 吸収すると書き、一般に dQ を系に外界から流入する微小熱とした。任意のサイクルは微小サイクルを積み重ねて構成できることに注意して

—— 任意のサイクルと熱、絶対温度 ——

任意のサイクルに関して以下の関係式が成立する。ただし等号は可逆過程の時のみ

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

4.2 エントロピー

任意の可逆サイクルに対して $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ であることは、熱力学的状態 A から熱力学的状態 B まで経路 C にそって可逆過程にて系が変化したとき、

$$s = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

が経路 C によらないことを意味する。つまり、上記の s は一つの状態量が定めることを意味する。この関数を エントロピー (entropy) S と呼ぶ。ただし初期状態 A の選び方により定数だけ不定であることに注意しよう。

————— エントロピー —————

$$S(B) = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$dQ = TdS$$

ここで任意の過程 $A \rightarrow B$ に対して一つの可逆過程 $R = B \rightarrow A$ を考えるとこれを組み合わせたサイクルに対して

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_{R=B \rightarrow A} \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} + S(A) - S(B) \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

特に系が熱的に孤立しているとき $dQ = 0$ と見なせて

————— 任意の過程 $A \rightarrow B$ に関するエントロピー —————

$$S(A) \leq S(B)$$

これは孤立系においてはエントロピーは決して減少しないことを意味し、可逆過程においてはエントロピーは不変であることを示す。

4.3 $V - p$ で指定される系のエントロピー

2章の議論から

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT + \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right\} dV$$

これから

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right\} dV$$

これは $S = S(T, V)$ であることを意味する。一般に関数 $f(x, y)$ が存在するときその微小変化は

$$\begin{aligned} df &= Xdx + Ydy \\ X &= \frac{\partial f}{\partial x} \\ Y &= \frac{\partial f}{\partial y} \end{aligned}$$

となるが、これらに関して以下の マックスウェル (Maxwell) の関係式が成立する。

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right)$$

Maxwell の関係式

微量 dx, dy がある関数 f の微小変化 df と以下の関係にあるとき

$$df = Xdx + Ydy$$

次の関係式が成立する。

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right\} \right]$$

これを整理して¹

体積と温度の関数としての圧力

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (88)$$

特に理想気体の場合 $p = \frac{nRT}{V}$ として

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{nR}{V} \right) - \frac{nRT}{V} = 0$$

¹

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = - \frac{1}{T^2} \left(p + \frac{\partial U}{\partial V} \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right)$$

これは理想気体の内部エネルギーが体積に依存しないことと整合的である。

つぎに温度と圧力を独立変数としたときの微小熱の表式 (23) より

$$dQ = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right\} dp \quad (23)$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \frac{p}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dT + \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \frac{p}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right\} dp$$

T と p が独立変数であることに注意して

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \frac{p}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} &= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \frac{p}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right\} \\ \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial p} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \frac{p}{T} \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p} &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial p \partial T} - \frac{p}{T^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \frac{p}{T} \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T} \\ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T - \frac{p}{T^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \end{aligned}$$

温度と圧力の関数としての内部エネルギー

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (89)$$

こんどは独立変数を p と V とすれば (24) から

$$dQ = \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p \right\} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp \quad (24)$$

$$dS = \left\{ \frac{p}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p \right\} dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp$$

よって独立変数に注意して (独立変数は微分しない), T も p, V の関数

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p} \left\{ \frac{p}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p \right\} dV &= \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V \\ \frac{1}{T} - \frac{p}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial p} &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial p \partial V} \\ T - p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p &= -\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V \end{aligned}$$

整理して

(p, V) の関数としての温度

$$T = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p \right\} - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V \quad (90)$$

4.4 Clausius の関係式

ここで温度一定の気体液体の共存状況を考えよう。液体の質量 m_1 、気体の質量 m_2 全質量を $m = m_1 + m_2$ としたとき、単位質量あたりの体積、内部エネルギーをそれぞれ v_1, v_2, u_1, u_2 として気体の質量が dm だけ増加し、液体がその分減少したとしよう。この時の体積、内部エネルギーの変化は

$$\begin{aligned}dV &= v_2 dm - v_1 dm = (v_2 - v_1) dm \\dU &= u_2 dm - u_1 dm = (u_2 - u_1) dm\end{aligned}$$

よって

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{u_2 - u_1}{v_2 - v_1}$$

この時第一法則より流入した熱は

$$\begin{aligned}dQ &= dU + p dV = (u_2 - u_1) dm + p(v_2 - v_1) dm \\&= \left[(u_2 - u_1) + p(v_2 - v_1) \right] dm\end{aligned}$$

ここで単位体積あたり液体を気体に蒸発させるための熱（潜熱）を

$$\lambda = \frac{dQ}{dm} = (u_2 - u_1) + p(v_2 - v_1)$$

とすれば $u_2 - u_1 = \lambda - p(v_2 - v_1)$ であり、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\lambda}{v_2 - v_1} - p$$

これを (88) とくらべて

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\lambda}{(v_2 - v_1)}$$

これをまとめて

Clausius の関係式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}$$

と呼ぶ。ここで $v_1 \ll v_2$ として v_1 を無視して、 v_2 に単位質量あたりの理想気体の状態方程式 $p v_2 = \frac{1}{M} RT$ (M は分子量) を近似的に使えば

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\lambda}{T v_2} = \frac{\lambda}{T} p M / (RT) = \frac{M \lambda}{R} \frac{p}{T^2}$$

これを積分して²

$$p = C \exp\left(-\frac{M\lambda}{R} \frac{1}{T}\right)$$

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dT} &= \frac{M\lambda}{R} \frac{p}{T^2} \\ \int \frac{dp}{p} &= \frac{M\lambda}{R} \int \frac{dT}{T^2} \\ \log p &= C' + -\frac{M\lambda}{R} \frac{1}{T} \\ p &= C e^{-\frac{M\lambda}{R} \frac{1}{T}}\end{aligned}$$

第5章 熱力学的ポテンシャル

5.1 ヘルムホルツの自由エネルギー

微小断熱過程においては外界へなす仕事 dW , 内部エネルギーの増分 dU として

$$dQ = 0 = dW + dU$$

であるから

$$dW = -dU$$

これを積分して

$$\Delta W = -\Delta U$$

すなわち断熱過程においては内部エネルギーの減少分だけ外界へ仕事をなす。これは熱力学第一法則である。一般に熱力学的過程においては熱の出入りがあるためこの関係は成立しないが等温可逆過程においてはエントロピー S が状態量であることから $dQ = TdS$ とかけるので

$$TdS = dQ = dW + dU$$

$$dW = -(dU - TdS)$$

となる。ここで等温過程であることに注意して有限区間で積分して

$$\Delta W = -(\Delta U - T\Delta S)$$

となる。ここで ヘルムホルツの自由エネルギー (Helmholtz energy) F を

ヘルムホルツの自由エネルギー

$$F = U - TS$$

と定義すれば

ここでの等温過程において

$$\Delta W = -\Delta F$$

となり、断熱過程において内部エネルギーがなすのと同じ役割をヘルムホルツの自由エネルギーは等温過程においては果たすこととなる。

ここで一般の等温過程 $A \rightarrow B$ を考えたとき、

$$\begin{aligned}\Delta W &= \int_A^B dW \\ &= \int_A^B dQ - \int_A^B dU \\ &= T \int_A^B \frac{dQ}{T} - \int_A^B dU \\ &\leq T(S(B) - S(A)) - U(B) + U(A)\end{aligned}$$

$$\Delta W \leq -\Delta F$$

$$\Delta F = F(B) - F(A)$$

これは

一般の等温過程でおこなうことができる最大の仕事がヘルムホルツの自由エネルギーの減少分により与えられることを意味し、可逆等温過程において、その最大の仕事の実現することを意味する。

さらにこの等温過程で外界に仕事がなされない、つまり力学的に隔離されているとき

$$F(B) \leq F(A)$$

すなわち不可逆等温過程においては必ずヘルムホルツの自由エネルギーは減少する。いいかえるとヘルムホルツの自由エネルギーが最小値をとる状態は等温変化に対して安定平衡であることを意味する。体積一定であれば力学的に隔離されていることからヘルムホルツの自由エネルギーは定積ポテンシャルとも呼ばれる。

以上まとめて

—— 定温過程とヘルムホルツの自由エネルギー ——

一般の等温過程でおこなうことができる最大の仕事はヘルムホルツの自由エネルギーの減少分により与えられ、可逆等温過程において、その最大仕事の実現する。また不可逆過程鴨知れない一般の等温過程においては必ずヘルムホルツの自由エネルギーは増加することはなく、これは、ヘルムホルツの自由エネルギーが最小値をとる状態は等温変化に対して安定平衡であることを意味する。

ここで仕事が体積変化で与えられる場合の関係式

$$dU = TdS - dW = TdS - pdV$$

は内部エネルギー U は S, V を独立変数とするとみたとき

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

と書けることを意味し

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = (TdS - pdV) - TdS - SdT$$

$$= -pdV - SdT$$

は $U \rightarrow F, S \rightarrow T$ のルジャンドル変換と見なせ

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$$

となる。対応する Maxwell の関係式は以下のものとなる。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

なお

$$dU = TdS - dW = TdS - pdV$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

に対応する Maxwell の関係式は

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

となる。

5.2 ギブスの自由エネルギー

次に等温かつ定圧の可逆過程を考えたとき、熱力学第一法則を積分して

$$dQ = TdS = pdV + dU$$

$$T\Delta S = p\Delta V + \Delta U$$

これは ギブスの自由エネルギー (Gibbs energy) G を

ギブスの自由エネルギー

$$\begin{aligned} G &= U - TS + pV \\ &= F + pV \end{aligned}$$

として

$$\Delta G = 0$$

すなわち等温定圧の可逆過程においてはギブスの自由エネルギーは変化しないことを意味する。また任意の定温定圧過程 $A \rightarrow B$ において外界へなす仕事の最大値はヘルムホルツの自由エネルギーの減少分で与えられるので

$$\Delta W = p(V(B) - V(A)) \leq -\Delta F = F(A) - F(B)$$

$$F(A) + pV(A) \leq F(B) + pV(B)$$

これを書き直して

$$G(A) \leq G(B)$$

すなわちこの任意の等温定圧過程でギブスの自由エネルギーは減少しない。以上まとめて

等温定圧過程とギブスの自由エネルギー

任意の等温定圧過程でギブスの自由エネルギーは減少せず、可逆の時不変であり、さらに、ギブスのエネルギーが最小をとる状態は等温定圧の条件下で安定平衡である。

ギブスの自由エネルギーの定義は前節で導いた関係式 $dF = -pdV - SdT$ をヘルムホルツの自由エネルギーが温度と体積を自然な変数とするとみたとき、ルジャンドル変換と考えられる。

$$\begin{aligned} dG &= d(F + pV) = -pdV - SdT + pdV + Vdp \\ &= -SdT + Vdp \end{aligned}$$

これはギブスの自由エネルギーはエントロピーと圧力を自然な変数とすることを意味しこれから以下の関係が導かれる。

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S$$

また Maxwell の関係式は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

液相、気相共存条件下での、クラジウスの関係式はギブスの自由エネルギーをもちいると以下のように導出できる。まず単位質量あたりのギブスの自由エネルギーを g_1, g_2 とし、それぞれの相の質量 m_1, m_2 に対して全エネルギーは

$$G = g_1 m_1 + g_2 m_2$$

と与えられる。準静的過程に関する最小の条件をここで適用したいが、拘束条件として全質量 $m = dm_1 + dm_2$ が保存される条件を課す必要がある。これはラグランジュの未定定数 c を導入して

$$G' = G + cm = G + c(m_1 + m_2)$$

に対して m_1, m_2 を自由な変数と考えることに等しく

$$\frac{\partial G'}{\partial m_1} = g_1 - c = 0$$

$$\frac{\partial G'}{\partial m_2} = g_2 - c = 0$$

となる。よって

$$g_1 = g_2$$

$$\Delta g = g_1 - g_2 = 0$$

これが常に成立する。これを用いて温度と圧力を微小変化させれば、

$$\Delta \frac{\partial g}{\partial T} dT + \Delta \frac{\partial g}{\partial p} dp = 0$$

$$-\Delta s dT + \Delta v dp = 0$$

ここで $s = s_2 - s_1$, $v = v_2 - v_1$ は単位質量あたりのエントロピーと体積の差である。これから

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta s}{\Delta v} \\ &= \frac{\Delta q}{T\Delta v}\end{aligned}$$

ここで $\Delta q = T\Delta s$ は単位質量あたりの潜熱で λ に等しい。すなわち

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta v}$$

これがクラジウスの関係式であった。

一般に複数 n 種の物質からなる系を考え系の組成が i -種の物質が n_i モル存在するとすれば自由エネルギーが示量性であることを仮定すると各組成の物質をすべて α 倍とすれば G も α 倍となるので

$$G(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_n) = \alpha G(n_1, n_2, \dots, n_n)$$

これを α で微分して $\alpha = 1$ とすれば

$$G = \sum_{i=1}^n \frac{\partial G}{\partial n_i} n_i$$

よって i -種の 1 モルあたりの自由エネルギーを μ_i としたとき、

$$\begin{aligned}G &= \sum_i \mu_i n_i \\ \mu_i &= \frac{\partial G}{\partial n_i}\end{aligned}$$

この μ_i を i -種の物質の 化学ポテンシャル (chemical potential) と呼ぶ。なお i -種の分子量を M_i とすれば単位質量あたりの自由エネルギー g_i は $g_i = \mu_i / N_A M_i$ となる。同様に

$$G = \sum m_i g_i$$

一般に n 種の物質が f 個の相をとって存在する場合、

$$G = \sum_{\alpha=1}^f G_{\alpha}$$

ここで G^α は α 相の自由エネルギーで物質 i が α 相にある部分の質量 $m_{\alpha i}$ として

$$G_\alpha = \sum_i g_{\alpha i} m_{\alpha i}$$

と書ける。

i 種の物質の質量平衡の条件は物質それぞれが相を変えることに対して適用されるから保存される i 種の物質の総量

$$m_i = \sum_\alpha m_{\alpha i}$$

ごとにラグランジュの未定常数を導入して

$$\begin{aligned} G' &= G - \sum_i c_i m_i \\ &= \sum_{\alpha i} g_{\alpha i} m_{\alpha i} - \sum_i c_i \sum_\alpha m_{\alpha i} \end{aligned}$$

に対して

$$\frac{\partial G'}{\partial m_{\alpha i}} = g_{\alpha i} - c_i = 0$$

これより

$${}^v_i, g_{1i} = g_{2i} = \cdots = g_{fi}$$

と $f-1$ 個の拘束条件が物質ごとに n 個得られる。すなわち全拘束条件は $n(f-1)$ 個となる。一方独立な変数は各相にある物質の総量は自由に变化できるのでその相対的な比率である $n-1$ 個の比のみが独立とみなせ、それが相の種類 f 個あることに注意し、さらに温度と圧力も独立な変数であるから、拘束条件を考えたあとの自由度 ν は次のように見積もられる。

$$\nu = f(n-1) + 2 - n(f-1) = n - f + 2$$

これを 相律 (phase rule) と呼ぶ。具体的な例を最後に挙げよう

- 単一物質の単一相

$n = 1, f = 1$ だから $\nu = 2$ これは圧力と温度を自由に变化させ得ることに対応する。

- 2 種の物質の単一相

$n = 2, f = 1$ だから $\nu = 3$ これは圧力と温度と物質の相対比を自由に变化させ得ることに対応する。

- 飽和水蒸気圧中の水

水と水蒸気の2相が共存するので $n = 1$, $f = 2$ だから $\nu = 1$ これは共存線上で圧力と温度の一方のみを自由に变化させ得ることに対応する。

- 水の三重点

水と水蒸気と氷の3相が共存するので $n = 1$, $f = 3$ だから $\nu = 0$ これは相図上の1点のみ、すなわち自由度がないことに対応する。